

426-600

AU 132

48511

DT 3414977

NOV 1985

85-283904/46 D16 HOPF-19.04.84
HOPFENEXTRAKTION HV *DE 3414-977-A
19.04.84-DE-414977 (07.10.85) B01d-11/2 C12c-9/2
Solids e.g. hop content extn. with compressed carbon di:oxide - in
one cycle in several steps at different temps. and pressures and sepn.
of extracts by lowering density
C85-122921

D(5-B)

was charged in accordance with the pressure and temp.
conditions (P1, T1).

In the subsequent expansion step, the mixt. was sepd.
in a 1st separator (4). The solvent then flowed through a
bed of fresh hops in extn. container (5) and was unmixed
in the 2nd separator (6). The freed gas was recycled
to the condenser (1).

In the extn. of the fresh hops, in the 2nd step, at
150 bar and 60°C, the extn. yield was 24% and the contents
of the α - and β - acids were 98- and 97% resp. The yield
from the 1st step, at 300 bar and 120°C, was 6.4%. The
total yield was 30.4% with a content of 99% α - and 98% β -
acids. (11pp200DAHDwgNo1/1).

Extn. of solids (esp. hops) with compressed CO₂, at
pressures up to 350 bar and sepn. of the extracts obtd.
from the soln. obtd. by lowering density is effected in a
single extn. cycle, consecutively in several steps, at
different pressures and temps.

After each step, the extracts are sepd. by lowering
density. The solvent is recycled to the 1st step after the
sepn. of extract following the last extn. step.

ADVANTAGE

A selective and protective extn. process is used. Good
yields are comparable to those obtd. on using an organic
solvent.

EMBODIMENT

Liq. CO₂ from condenser (1) was compressed to 350
bar and heated to 50-120°C. Partly extd. hops were present
in extn. container (3) in the direction of flow. The solvent

DE3414977-A+

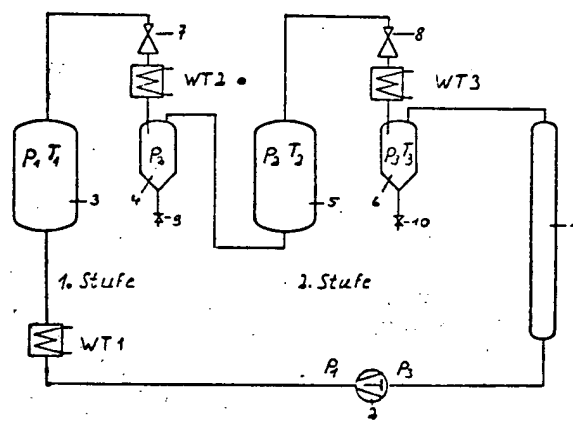
© 1985 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

File Copy
(ordered)



DE3414977-A

© 1985 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
 US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101
 Unauthorised copying of this abstract not permitted.

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3414977 A1

51 Int. Cl. 4:
B01D 11/02
C12C 9/02

21 Aktenzeichen: P 34 14 977.5
22 Anmeldetag: 19. 4. 84
43 Offenlegungstag: 7. 11. 85

DE 3414977 A1

71 Anmelder:

Hopfenextraktion HVG Barth, Raiser & Co, 8069
Wolnzach, DE

74 Vertreter:

Wager, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000
München

72 Erfinder:

Forster, Adrian, Dipl.-Ing. Dr.; Gehrig, Manfred,
Dipl.-Chem. Dr., 8069 Wolnzach, DE

56 Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-PS 21 27 618
DE-AS 28 27 002
DE-OS 31 33 032
DE-OS 31 01 025
EP 20 086
DE-Z: vt, Verfahrenstechnik, 17, 1983, Nr.9;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Extraktion von Feststoffen mit verdichtetem Kohlendioxid

Es wird ein mehrstufiges Verfahren zur Extraktion von Feststoffen mit verdichtetem Kohlendioxid beschrieben, bei dem durch jeweils eine Abscheidungsstufe zwischen den Extraktionsstufen in den einzelnen Stufen bei unterschiedlichen Bedingungen von Drücken und Temperaturen extrahiert werden kann.

Durch diese fraktionierte Extraktion können mit einer Anlage und in einem Extraktionszyklus Extrakte unterschiedlicher Zusammensetzung gewonnen und der Vorteil der Verwendung von CO₂ als Lösungsmittel, nämlich die Möglichkeit zur selektiven und schonenden Extraktion gewahrt, gleichzeitig aber der Nachteil der im Vergleich zur Extraktion mit organischen Lösungsmitteln meist geringeren Ausbeuten vermieden werden. Durch Anwendung des Gegenstromprinzips können zusätzlich bei gleichem Zeit- und Energieaufwand größere Durchsätze erreicht werden.

3414977 A1

3414977

Hopfenextraktion HVG Barth, Raiser & Co.,
8069 Wolnzach

Verfahren zur Extraktion von Feststoffen
mit verdichtetem Kohlendioxid

Patentansprüche

1. Verfahren zur Extraktion von Feststoffen mit verdichtetem Kohlendioxid bei Drücken bis zu 350 bar und Abscheiden der Extrakte aus der erhaltenen Lösung durch Dichteerniedrigung, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem einzigen Extraktionszyklus nacheinander in mehreren Stufen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen extrahiert, nach jeder Stufe eine Abscheidung der Extrakte durch Dichteerniedrigung vornimmt und das Lösungsmittel nach der auf die letzte Extraktionsstufe folgenden Extraktabscheidung in die erste Stufe zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Teil oder der Gesamtheit der Stufen im Gegenstrom zwischen Lösungsmittel und Extraktionsgut extrahiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Stufe für Stufe niedrigeren Drücken extrahiert.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Stufe für Stufe fallendem Druck Feststoffe mit Stufe für Stufe steigendem Gehalt an extrahier-

- Verfahren zur Extraktion von Feststoffen
mit verdichtetem Kohlendioxid

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Extraktion von
Naturstoffen mit verdichtetem Kohlendioxid bei Drücken
bis zu 350 bar.

Gegenstand der Erfindung ist das im Anspruch 1 angege-
10 bene Verfahren.

Am Beispiel der Extraktion von Hopfeninhaltsstoffen
wird die Erfindung erläutert. Hopfen wird dem Bier wäh-
rend des Brauvorganges z. B. in der Form von Extrakt
15 zugesetzt.

Das bisher hauptsächlich zur Herstellung von Hopfen-
extrakten eingesetzte Lösungsmittel Dichlormethan ist
indes in den Verdacht der Umweltgefährdung und Gesundheits-
20 schädlichkeit geraten. Einerseits wird deshalb versucht,
das Problem durch eine Verringerung der Rückstände an
Lösungsmitteln zu entschärfen, andererseits werden Ver-
fahren mit unbedenklichen Lösungsmitteln, z. B. Kohlen-
dioxid, entwickelt.

25 Unter Umgebungsbedingungen besitzen Gase keine Lösungs-
mitteleigenschaften. Unter erhöhtem Druck, im verflüssig-
ten bzw. verdichteten Zustand, können Gase jedoch als
Lösungsmittel eingesetzt werden. Unterhalb der kritischen
30 Temperatur (31°C) kann durch Druckerhöhung gasförmiges
Kohlendioxid verdichtet und - bei Erreichen des Dampf-
druckes - verflüssigt werden.

Durch eine weitere Druckerhöhung kann schließlich die Flüssigkeit (in geringerem Maß) weiter komprimiert werden. Oberhalb der kritischen Temperatur erfolgt der Übergang vom gasförmigen in den verdichteten Zustand bei Druckerhöhung kontinuierlich, d.h. ohne sprunghafte Zunahme der Dichte wie bei der Verdichtung unterhalb der kritischen Temperatur.

Aus der DE-OS 28 01 843 ist eine Extraktion von Hopfeninhaltsstoffen mit flüssigem Kohlendioxid bekannt, bei der man flüssiges Kohlendioxid bei -5 bis $+15^{\circ}\text{C}$ durch eine Säule von Hopfenmaterial leitet und hierdurch wenigstens einen Teil der im Hopfen enthaltenen alpha-Säuren in das flüssige Kohlendioxid extrahiert und anschließend einen Hopfenextrakt hoher Reinheit aus dem flüssigen Kohlendioxid gewinnt.

Mit verdichteter, flüssiger Kohlensäure (d. h. die Kohlensäure ist bezüglich der Temperatur unterkritisch, bezüglich des Druckes überkritisch) kann Hopfen gemäß der DE-AS 28 27 002 behandelt werden.

Schließlich ist es aus der DE-PS 21 27 618 bekannt, Hopfen mit in bezug auf Druck und Temperatur überkritischem CO_2 zu extrahieren.

Mit keinem der bis jetzt genannten Verfahren gelingt es jedoch, einen Extrakt zu gewinnen, der in Ausbeute und Zusammensetzung einem mit Dichlormethan erhaltenen Extrakt gleichkommt. Deshalb wurde ein Verfahren entwickelt und in der Patentanmeldung P 33 46 776.5 beschrieben, das diesen Nachteil ausgleicht.

In dieser Schrift wird nämlich gezeigt, wie durch eine Extraktion bei unüblich hohen Temperatur ein Extrakt gewonnen werden kann, der in Ausbeute und potentieller Bierbittere einem konventionellen Dichlormethan-Extrakt nahekommt.

Durch das Verfahren gemäß dieser älteren Patentanmeldung ist es möglich, mit einem einzigen Lösungsmittel - lediglich durch Variation von Druck und Temperatur in weiten Grenzen - sehr unterschiedliche Extrakte herzustellen. Das Spektrum reicht dabei von einem hartharzf freien, an alpha-Säuren und Hopfenöl reichen Extrakt bis zu einem Hartharze enthaltenden Extrakt. Gemäß den Wünschen der Verarbeiter können diese Extrakte dann gemischt werden.

Eine Extraktion von Feststoffen bei hohem Druck erfolgt normalerweise absatzweise bezüglich des Feststoffes und kontinuierlich bezüglich des Lösungsmittels. Dazu wird der Feststoff in einem Druckbehälter vorgegeben und von temperiertem und verdichtetem Lösungsmittel durchströmt. Das Lösungsmittel belädt sich hierbei mit den extrahierbaren Inhaltsstoffen. In einem nachfolgenden Schritt wird durch Verringern der Lösefähigkeit das Gemisch aus Lösungsmittel und Gelöstem aufgetrennt. Der abgeschiedene Extrakt kann entnommen werden, während das von ihm befreite Lösungsmittel erneut im Kreislauf dem Feststoff zugeführt wird.

Zur Herstellung der oben geschilderten Extrakte unterschiedlicher Zusammensetzung könnte nun bei jeweils unterschiedlichen Bedingungen von Druck und Temperatur gearbeitet werden. Das erfordert jedoch eine vielseitig einsetzbare Anlage, aufwendig geschultes Bedienungspersonal und einen erheblichen Zeitaufwand.

Erfindungsgemäß wird deshalb beispielsweise der Hopfen zuerst bei niedrigen Temperaturen (und Drücken) gemäß DE-OS 28 01 843, DE-AS 28 27 002 oder DE-PS 21 27 618 und dann gemäß der Lehre der Patentanmeldung P 33 46 776.5 extrahiert, dergestalt, daß die unterschiedlichen Extraktionsweisen während eines einzigen Extraktionszyklus ablaufen und die unterschiedlichen Extrakte durch Zwischenabscheidung gewonnen werden.

- 10 Durch diese fraktionierte Extraktion kann der Vorteil der Verwendung von CO_2 als Lösungsmittel, nämlich die Möglichkeit zur selektiven und schonenden Extraktion gewahrt, gleichzeitig aber der Nachteil der im Vergleich zur Extraktion mit organischen Lösungsmitteln meist
15 geringeren Ausbeuten vermieden werden.


Grundsätzlich sind viele Kombinationen von Drücken und Temperaturen denkbar, sofern der gesamte Energiebedarf des Kreislaufes minimal ist und die Zusammensetzung des
20 Produktes die Erwartungen erfüllt. Auch ist die Anzahl der hintereinandergeschalteten Stufen nicht beschränkt, da ja das Lösungsmittel durch die Zwischenabscheidung immer gereinigt in die nächste Stufe eintritt.

- 25 Wegen dieser Zwischenabscheidung ist es auch möglich, die Lösungsmiteleigenschaften nicht nur durch Variation von Druck und Temperatur, sondern auch durch Zumischen einer geeigneten Zusatzkomponente (Schleppmittel) zu verändern.

30

Außer in der Anfangsphase des Extraktionszyklus wird die Lösekapazität des verdichteten Gases nur unvollkommen ausgenutzt, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt darin

besteht, daß die extrahierbaren Inhaltsstoffe aus der Feststoffmatrix in das Lösungsmittel diffundieren. Deshalb ist es vorteilhaft, innerhalb eines Teils oder der Gesamtheit der Stufen im Gegenstrom zu extrahieren, d. h. in 5 der jeweiligen Stufe mehrere Extraktionsbehälter hintereinandergeschaltet einzusetzen, wobei das Lösungsmittel von einem bereits stark extrahierten Feststoff im ersten Extraktionsbehälter der jeweiligen Stufe zu fortlaufend weniger stark extrahierten Feststoffen in den folgenden 10 Behältern derselben Stufe geführt wird. Damit können bei gleicher Extraktionszeit und gleichem Energieaufwand größere Mengen an Feststoff bearbeitet werden.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise soll im folgenden anhand einer bevorzugten Durchführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der bei Stufe für Stufe niedrigeren Drücken ein einen Stufe für Stufe höheren Gehalt an extrahierbarem Material aufweisender Feststoff (Hopfen) 15 extrahiert wird, gemäß der Zeichnung  erläutert werden, die ein Fließschema des Verfahrens gemäß der Erfindung darstellt. 20

Im Kondensator 1 verflüssigtes CO_2 wird von einer Flüssigkeitspumpe 2 auf einen Druck im Bereich bis 350 bar verdichtet und im Wärmetauscher WT 1 auf eine Temperatur 25 von 50 bis 120°C temperiert. Im in Strömungsrichtung ersten Extraktionsbehälter 3 befindet sich Hopfen, welcher bereits im vorhergehenden Zyklus (teilweise) einer Extraktion unterworfen worden war. Das Lösungsmittel 30 belädt sich entsprechend den eingestellten Bedingungen von Druck und Temperatur (P_1 und T_1). In der nachfolgenden Entspannungsstufe wird die Mischung in einem ersten Abscheider 4 aufgetrennt, und das Lösungsmittel durchströmt dann die Schüttung aus frischem Hopfen im zweiten

Extraktionsbehälter 5. Im zweiten Entspannungsschritt wird die Lösung der zweiten Extraktionsstufe in einem zweiten Abscheider 6 entmischt. Das nunmehr vom Gelösten befreite Gas gelangt dann über den Kondensator 1 und die
5 Pumpe 2 zum erneuten Einsatz.

Über Leitungen 9 bzw. 10 werden die in den Abscheidern 4 und 6 vom Lösungsmittel abgetrennten, extrahierten
Anteile gewonnen.

10

Die Drücke im ersten Abscheider 4 und im zweiten Extraktionsbehälter 5 sind vorteilhafterweise gleich, während die Temperaturen über Wärmetauscher (WT2) und Behälterheizungen (nicht dargestellt) unterschiedlich gehalten
15 werden können. Ein weiterer Wärmetauscher WT3 dient zur Steuerung der Temperatur im zweiten Abscheider 6. Die Entspannung erfolgt in beiden Stufen über Reduzierventile 7 und 8.

20 In jeder der Stufen kann der einzige Extraktionsbehälter 3 bzw. 5 durch eine Reihe derartiger Behälter ersetzt werden, die vom Lösungsmittel in der Reihenfolge zunehmenden Gehältes der in den Behältern enthaltenden Feststoffe an extrahierbarem Material, d. h. im Gegenstrom durch-
25 strömt werden.

Mit dem geschilderten Verfahren gelingt es erfindungsgemäß, insbesondere bei gleichzeitiger Anwendung des Gegenstromprinzips, in zeit- und energiesparender Weise einen
30 großen Durchsatz an zu extrahierendem Feststoff zu erreichen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß während eines Zyklus Extrakte unterschiedlicher Zusammensetzung gewonnen können.

Aus der Tabelle sind beispielhaft die Ausbeuten an Extrakt und der darin enthaltenen Inhaltsstoffe ersichtlich.

5 Der frische Hopfen erfährt seine ersten Teilextraktion in der in Strömungsrichtung des Lösungsmittels zweiten Stufe der Anlage bei bevorzugt milden Bedingungen von z. B. 150 bar und 60°C. Hierbei werden die spezifischen Alpha- und Beta-Säuren fast vollständig (98 bzw.
10 97 %) gewonnen.

Ein dermaßen in einem vorangegangenen Extraktionszyklus bereits vorextrahierter Hopfen wird gleichzeitig mit der oben erwähnten Charge in der in Strömungsrichtung
15 des Lösungsmittels ersten Stufe der Anlage bei bevorzugt härteren Bedingungen von z. B. 300 bar und 120°C fertig extrahiert. Hierbei wird noch eine Massenausbeute von 6,4 % erhalten, die hauptsächlich die Ausbeute der Gesamtharze (= Summe aus Weichharzen und Hartharzen)
20 erhöht. Durch die unterschiedlich starke Ausbeutezunahme der einzelnen Inhaltsstoffe kommt gleichzeitig die verschiedenartige Zusammensetzung zum Ausdruck.

Der Gesamtextrakt ("Summe", dritte Zeile) der beiden
25 Extraktionsschritte kommt sowohl in seiner Menge als auch in seiner Zusammensetzung einem mit Dichlormethan gewonnenen Extrakt nahe.

Tabelle

Extraktionsausbeute und in den Extrakten nach den beiden Stufen gefundene prozentuale Anteile wichtiger Inhaltsstoffe, bezogen auf Ausgangshopfen (HNB 1981, Typ 45)

Druck	Temperatur	Ausbeute	Gesamt-		Hart-		Weich-		Konduktometerwert	spezifische	
			harz	%	harz	%	harz	%		Alpha-Säuren	Beta-Säuren
bar	°C	%							%	%	%
2. Stufe											
(Frischer Hopfen)	150	60	24,0	77	15	85	90	98	97		
1. Stufe	300	120	6,4	18	58	13	8	1	1		
<u>Summe</u>			30,4	95	73	98	98	99	98		

Während eines Extraktionszyklus wird in der zweiten Stufe frischer Hopfen, in der ersten Stufe in einem vorangehenden Zyklus bereits vorbehandelter Hopfen extrahiert.

10.
- Leerseite -

Nummer:
 Int. Cl.4:
 Anmeldetag:
 Offenlegungstag:

34 14 977
 B 01 D 11/02
 19. April 1984
 7. November 1985

11.

3414977

3414977

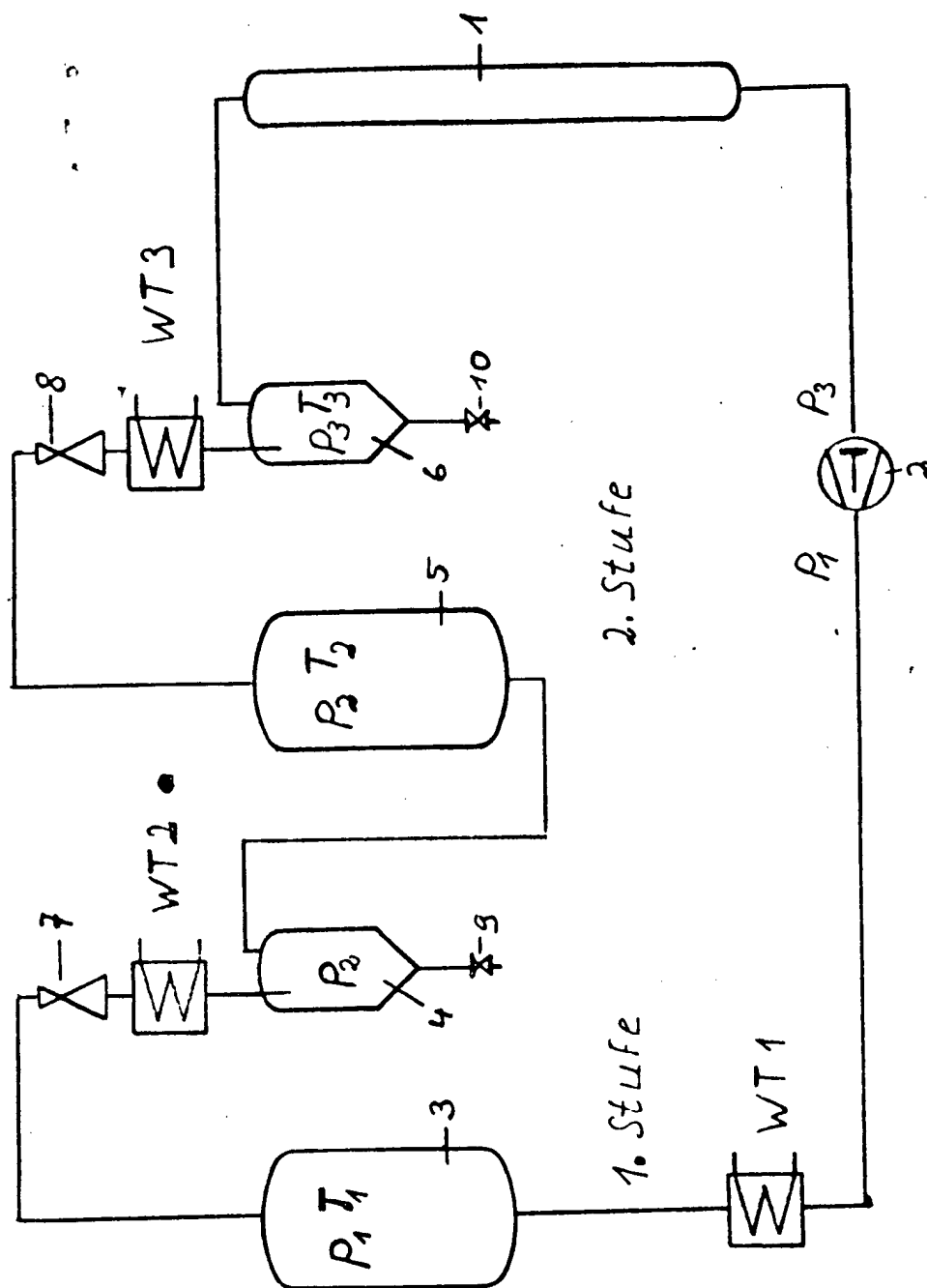


Fig.